



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01128531 A**(43) Date of publication of application: **22.05.89**

(51) Int. Cl.

H01L 21/316
H01L 27/04
(21) Application number: **62287622**(22) Date of filing: **13.11.87**(71) Applicant: **SHARP CORP TARUI YASUO**
(72) Inventor: **YAMAGISHI KOJI**
TARUI YASUO
(54) **FORMING METHOD FOR THIN OXIDE FILM**

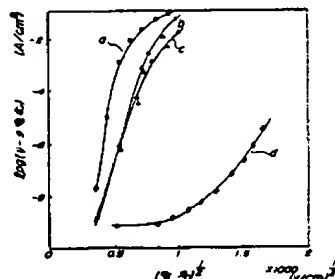
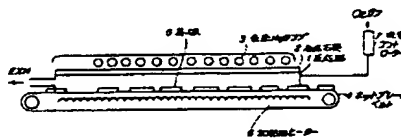
preferable characteristic as dielectric.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

PURPOSE: To stabilize the composition of a thin oxide film, to reduce 1 trap density and to decrease a leakage current by annealing a substrate on which a thin oxide film, such as a high dielectric constant insulating film or the like is grown in an atmosphere containing oxidizer excited in an active state.

CONSTITUTION: In a thin tantalum oxide formed by a sputtering method, its atomic ratio of tantalum to oxygen is displaced to an oxygen lacking side from 2:5 of stable state immediately after the film is formed, this lack operates the trap of carrier thereby to deteriorate its insulation. Then, when the thin tantalum oxide in which its oxygen is lacked is conveyed into a reactor 1, the oxidation of the thin tantalum oxide film is advanced by active oxygen radical generated by next photochemical reaction in the reactor 1. Thus, the oxygen lack of the thin film is buried with new oxygen atoms thereby to obtain a stable state near its stoichiometrical composition. Accordingly, the film annealed by irradiating a light in oxygen is remarkably reduced in its leakage current, thereby becoming



BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平1-128531

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月22日

H 01 L 21/316
27/046708-5F
C-7514-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化物薄膜の形成方法

⑯ 特 願 昭62-287622

⑰ 出 願 昭62(1987)11月13日

⑱ 発 明 者 山 岸 耕 二 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社
内
⑱ 発 明 者 垂 井 康 夫 東京都東久留米市南沢5丁目6番4号
⑲ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
⑲ 出 願 人 垂 井 康 夫 東京都東久留米市南沢5丁目6番4号
⑲ 代 理 人 弁理士 杉山 毅 至 外1名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

1) 基板上に酸化物薄膜を成膜させた後、前記基板を活性化状態に励起された酸化剤を含む雰囲気中でアニールしてなることを特徴とする酸化物薄膜の形成方法。

2) 上記酸化物薄膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物薄膜の形成方法。

3) 上記酸化物薄膜はシリコン酸化膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の酸化物薄膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、半導体装置などの電子素子に使用する誘電材料である酸化タンタル薄膜の形成方法に関する。

<従来の技術及びその問題点>

VLSI等のマイクロエレクトロニクス素子では、より集積化を進めるために容量部に高い誘電率をもつ誘電膜を導入する試みが行なわれている。そのもっとも実用化に近い材料として、酸化タンタル膜(Ta_2O_5)がある。この酸化タンタル膜の形成方法には、従来、次の様な方法がとられてきた：(1)蒸着物質を溶融、蒸発させて目的とする基板に付着させる真空蒸着法、(2)陰極をターゲットとして陽イオンを衝突させ、たたき出された原子を基板に付着させるスパッタリング法、(3)気相中の化学反応を用いて基板に膜を成長させるCVD法。

このなかで、(1)の真空蒸着法でタンタル酸化物を蒸発させ、基板に付着させる場合、蒸気圧の低い低級酸化物として基板に至ることが多く、化学的に安定な量論組成からずれを生じ易い。また、上記(2)のスパッタリング法ではタンタル酸化物がターゲットであり、該ターゲットを構成するタンタルと酸素とではスパッタ効率異なるため、得られる酸化タンタル薄膜は化学量論的組成からず

れたものとなる。更に、上記(3)のCVD法を用いても、高温下でしかも特定の原料ガス混合比を選ばなければ安定な組成の酸化タンタル薄膜は形成されず、実用に向かない。

また、上記(1)~(3)のいずれの方法を用いても、低温下で形成された直後の酸化タンタル薄膜は通常多くの欠陥を含む。

上述した組成のずれや欠陥は酸化タンタル薄膜の電気的な絶縁性を悪化させてリーク電流を生じさせたり、キャリアのトラップを作って電気的特性を劣化させるほか、その化学的安定性を低下させる要因にもなる。

これを解決するために、酸化タンタル薄膜が形成された基板を600℃以上の高温の酸化雰囲気中に一定時間以上保持して、酸化タンタル薄膜をより緻密にする方法がある。ところが、基板に高温熱処理を施すと、半導体素子を構成する基板、及び基板上的種々の薄膜の間での反応の発生或いは相転移等により、所望の半導体素子の特性が失われるという問題があり、半導体素子の信頼性を

保つため600℃以上の高温熱処理は行なえない。

上記の欠点を解消し、良好な特性を得る目的で、本発明の発明者らは、基板上に光CVD法にて酸化タンタル薄膜を成膜し、該成膜後、引き続き基板を一定の温度に保持しながら酸素雰囲気中で紫外線を照射する方法を提案した(昭和62年春季応用物理学会)。この方法を用いると、比較的低温の熱処理で膜質改善が行なえ、酸化タンタル薄膜の電気的特性の向上が図れる。

しかし、光CVDによる成膜法では、光源と基板を対向させる必要があり、スループットを向上させるために大面積の基板や多数枚の基板を一度に処理しようとする、装置が非常に大型化して経済性が損われ、また、光の照射窓に酸化タンタル薄膜が次第に付着して透過光強度が低下し、成膜の制御が困難になるという問題点が生じる。したがってスパッタリング法や真空蒸着法のような既に確立された成膜方法と比較すると、現時点で工業的に実用化するのには困難をとまらう。

＜問題点を解決するための手段＞

本発明は上述する問題点を解決するためになされたもので、基板上に酸化物薄膜を成膜させた後、前記基板を活性化状態に励起された酸化剤を含む雰囲気中でアニールしてなる酸化物薄膜形成方法を提供するものである。

また、本発明は上記酸化物薄膜が高誘電率絶縁膜、或いはシリコン酸化膜である酸化物薄膜形成方法を提供するものである。

＜作用＞

上述の如く、高誘電率絶縁膜等の酸化物薄膜を成膜させた基板を、活性化状態に励起された酸化剤を含む雰囲気中でアニールすることにより、スパッタ法、蒸着法、或いは熱CVD法で成膜され、従来使用に耐えなかった酸化物薄膜の組成安定化、及びトラップ密度低減が図れて、リーク電流の低減等酸化物薄膜の特性が改善できる。

＜実施例＞

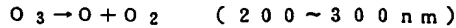
以下、図面を用いて本発明の実施例を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

第1図は本発明の一実施例を製造するための装

置断面図である。先ず、五酸化タンタルをターゲットとする高周波マグネトロンスパッタ装置(図示せず)を用い、従来公知の技術にて基板5上に酸化タンタル薄膜を形成する。該基板5を第1図に示す装置のホットプレートベルト4上に載置し、該ベルト4を動かすことにより基板5を反応器1内に搬送させる。この反応器1内部は流量コントローラ7により毎分1ℓの流量に制御された酸素が流入されて1気圧に保たれる。反応器1内に搬送された基板5はホットプレートベルト4下の加熱用ヒータ6により加熱されて、400℃に保持されたまま、約60分間で反応器1から搬送される。この時、反応器1のホットプレートベルト4上部は合成石英4で構成されており、合成石英4上に圧入水銀ランプ3が配置されて反応器1内部に紫外光が供給され、酸素を活性化状態に励起する。

スパッタ法で形成された酸化タンタル薄膜は、成膜直後ではタンタルと酸素の原子比が、安定は2:5よりも酸素欠損側にずれており、この欠損

がキャリアのトラップをして作用してその絶縁性を悪化させる。そこでこの酸素が欠損した酸化タンタル薄膜を上述の如き反応器1内に搬入すると、反応器1内部で次の光化学反応により生じた活性な酸素ラジカルにより前記酸化タンタル薄膜の酸化が進行する。



これによって酸化タンタル薄膜の酸素欠損は新たな酸素原子で埋められ、化学量論組成に近い安定な状態が得られる。

上記本実施例において酸化タンタル薄膜成膜装置として高周波マグネトロンスパッタ装置を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、高周波マグネトロンスパッタ装置の如く既に量産可能な市販の装置であって短時間で多数枚の処理が可能である^{（例えば）}、他のスパッタ装置、或いは真空蒸着装置、熱CVD装置等他の装置を採用してもよい。

また上記本実施例において反応器内に供給する

は成膜直後の酸化タンタル薄膜の特性、図中bは成膜後窒素中で2時間光照射アニールを行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中cは成膜後酸素中で2時間熱アニール（光照射せず）を行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中dは成膜後酸素中で2時間光照射アニールを行なった本実施例による酸化タンタル薄膜の特性を示す。同図から明らかなように、酸素中で光照射アニールを行なった酸化タンタル薄膜はリーク電流が著しく低減し、誘電体として好ましい特性となっていることがわかる。

第3図は酸素中、400℃での光照射アニール処理時間に対する酸化タンタル薄膜のリーク電流量の関係を示し、図中aは成膜直後の酸化タンタル薄膜の特性、図中bは10分間上記処理を行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中cは30分間上記処理を行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中dは60分間上記処理を行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中eは90分間上記処理を行なった酸化タンタル薄膜の特性、図中fは120分間

ガスとして酸素を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、光源の波長によって活性化状態に励起される酸化剤（酸素ラジカル、オゾン、酸素イオン等）となるガスであれば、亜酸化窒素等他のガスを適用してもよい。

ここで、上述の如く酸化タンタル薄膜を活性な酸化剤に晒す際、酸化タンタル薄膜を支える下地にシリコン原子が含まれると、該シリコン原子が酸化タンタル薄膜表面の向かう拡散が促進されて酸化タンタル薄膜中の酸素欠損部にシリコン原子が結合し、トラップを消滅できる。したがって、酸化タンタル薄膜の下地として多結晶シリコン或いは高融点金属シリサイド（例えばタングステンシリサイド）等シリコンを成分として含む材料を用いると、本発明は尚一層効果的である。

本発明は、これらの作用によって酸素欠損に起因する特性劣化、特に絶縁性に関して顕著な改善を与えることが可能となる。

第2図は酸化タンタル薄膜のリーク電流について本実施例と従来例とを比較したもので、図中a

上記処理を行なった酸化タンタル薄膜の特性を示す。同図から明らかなように、400℃の処理温度においては60分間の処理でリーク電流の大幅な低減が見られ、120分間の処理でリーク電流が数桁低減されほぼ飽和していることがわかる。このように活性化状態に励起された酸化剤を含む雰囲気中で酸化タンタル薄膜を60分以上アニールすることにより、酸化タンタル薄膜の実用に際して最も問題となっていたリーク電流を実用的なレベルまで低減することが可能になる。

また、上記本実施例では紫外線を用いて酸化剤を活性化状態に励起したが、本発明はこれに限定されるものではなく、直流、交流放電、或いは高周波放電（マイクロ波放電を含む）を利用して行なったり、磁場と高周波（マイクロ波を含む）の相互作用によりプラズマを発生させて行なり等他の方式を用いてもよい。第4図は直流放電型のプラズマ発生装置で酸素プラズマを発生させ、該酸素プラズマ中でアニールを行なった酸化タンタル薄膜のリーク電流の変化を示したものである。同

図中 a は従来の成膜直後の酸化タンタル薄膜の特性、同図中 b は酸素プラズマ中、400℃で120分間アニールを行なった酸化タンタル薄膜の特性を示す。酸素プラズマ中でアニールする場合、放電により高エネルギーの粒子も同時に発生して膜中に欠陥を生じさせ、逆に特性劣化を招くこともあるため、放電領域から酸化タンタル薄膜に到る空間に適当なバイアスを印加した導電性のメッシュを設ける等の方法を用いて高エネルギー粒子が酸化タンタル薄膜に到達するのを防ぐとよい。同図から明らかなようにプラズマ酸素中のアニールによっても光照射アニールと同様の効果が得られることがわかる。

上記本実施例では酸化タンタル薄膜を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、二酸化チタン、二酸化ハフニウム、二酸化ジルコニウム等他の高誘電率絶縁膜においても同様の効果が得られる。

また、シリコン酸化膜においては通常上記高誘電率絶縁膜のような酸素欠損は生じ難いが、膜厚

が比較的薄い場合や成膜方法によっては酸素欠損が導入されることがあり、このようなとき上述の処理を行なうことによって、同様の効果が認められる。

<発明の効果>

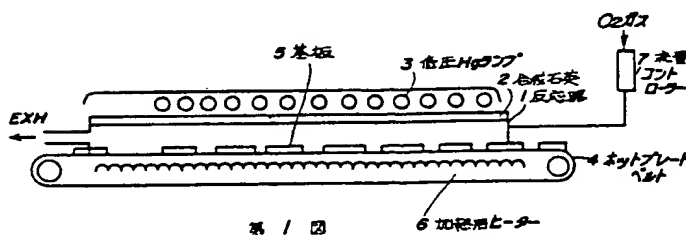
本発明により、従来使用に耐えなかった高誘電率絶縁膜等の酸化物薄膜の膜質を改善することが可能になるため、量産的な成膜手法を用いながら優れた特性を有する重金属酸化薄膜を形成することが可能になる。

4. 図面の簡単な説明

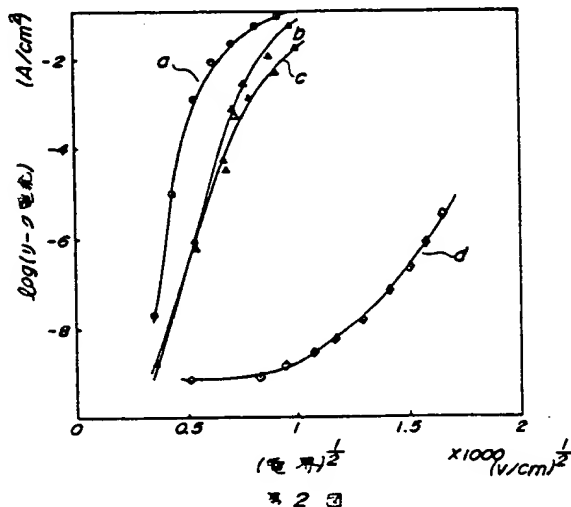
第1図は本発明の一実施例を製造する装置断面図、第2図乃至第4図は本発明の実施例と従来例との特性比較図である。

1…反応器、2…石成石英、3…低圧水銀ランプ、4…ホットプレートベルト、5…基板、6…加熱用ヒータ、7…流量コントローラ。

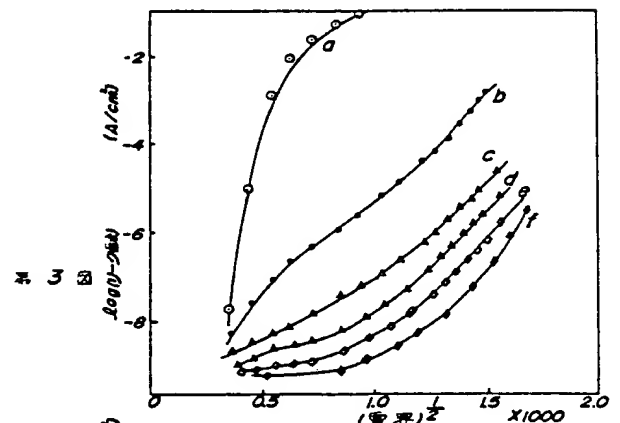
代理人 弁理士 杉 山 毅 至(他1名)



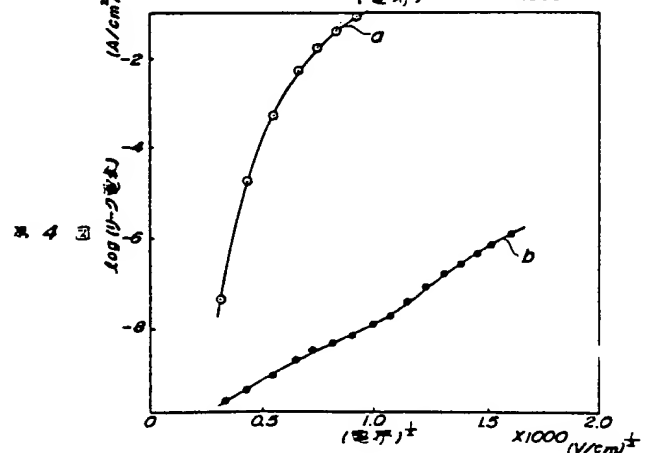
第1図



第2図



第3図



第4図